

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-189044

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl.

NO1M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-351104

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 27.12.1996

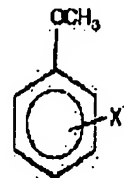
(72)Inventor : KOMARU TOKUO  
YAMAGUCHI AKIRA  
NAGAMINE MASAYUKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain irreversible battery capacity deterioration appearing in the storage of a battery in a charged state by applying the constitution that monomethoxybenzene or a monomethoxybenzene compound with halogen introduced thereto is added to the nonaqueous electrolyte of a nonaqueous electrolytic secondary battery having the electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, at the specified concentration.

**SOLUTION:** In a nonaqueous electrolytic secondary battery using a negative electrode capable of doping and de-doping lithium, a positive electrode and an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, monomethoxybenzene or the monomethoxybenzene compound expressed by the formula, with 1 to 4 halogens X1 introduced, is added to the nonaqueous electrolyte at concentration between 0.005 and 0.9M. In this case, the positive electrode of the nonaqueous electrolytic secondary battery is preferably formed out of LiMO<sub>2</sub>, (where M stand for Co, Ni, Mn, Fe, Al, V and Ti), the nonaqueous solvent out of such material as containing cyclic or chain carbonic ester, the electrolyte out of LiPF<sub>6</sub> or the like, and the negative electrode out of a carbon material, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3436033

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189044

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	P I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
4/02		4/02	D
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-351104	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月27日	(72) 発明者	小丸 篤雄 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(72) 発明者	山口 晃 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池において、充電状態で保存しているときに生じる不可逆的な容量劣化が軽減する。

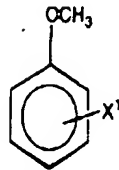
【解決手段】 非水電解液に、モノメトキシベンゼンまたはハロゲン元素が導入されたモノメトキシベンゼン系化合物を添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、  
上記非水電解液に、モノメトキシベンゼンまたは化1、

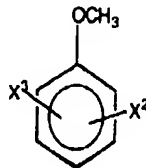
化2、化3で表されるモノメトキシベンゼン系化合物の少なくともいずれかが0.005M~0.9Mなる濃度で添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【化1】



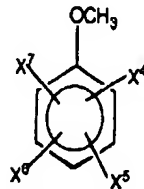
(ただし、 $X^1$ はハロゲン元素を表わす。)

## 【化2】



(ただし、 $X^2$ 、 $X^3$ はハロゲン元素を表わす。)

## 【化3】



(ただし、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ はハロゲン元素を表わす。)

【請求項2】 正極は、 $LiMO_2$  (但し、MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiの少なくとも1種を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物よりなり、電解液は、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの少なくともいずれかを含む非水溶媒にリチウム塩を溶解してなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 負極は、炭素材料よりなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 炭素材料は、黒鉛材料あるいは難黒鉛化性炭素材料であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 負極は、結晶質あるいは非晶質の金属カルコゲン化合物よりなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、特に非水溶媒の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、ポータブル用電源としての電池に対しても益々小型・軽量且つ高エネルギー密度への要求が高まっている。

【0003】 従来、一般用途の二次電池としては鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流である。しかし、これらの水溶液系の二次電池は、サイクル特性にはある程度満足できるが、電池重量やエネルギー密度の点では満足できる特性とは言えない。

【0004】 一方、最近、リチウムあるいはリチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池の研究開発が盛んに行われている。この電池は、例えば $LiCoO_2$ に代表されるようなLi含有複合酸化物を正極材料に用いることで高エネルギー密度を有するものになり、また、自己放電も少なく、軽量という優れた特性を有する。

【0005】 しかしながら、このようなリチウムあるいはリチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池は、充放電サイクルの進行に伴って、充電時にリチウムがデンドライト状に結晶成長し、正極に到達して内部ショ-

トに至るといった可能性がある。また、デンドライト生成が促進されてしまうために、実用的な急速充放電ができないといった問題がある。この理由から、このリチウムまたはリチウム合金を負極に用いる非水電解液二次電池の実用化は遠いものとなっている。

【0006】そこで、このような問題を解消するものとして、酸化物や炭素等の層状化合物にリチウムイオンを取り込んだものを負極材料に用いる、いわゆるロッキングチエアー型の非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池）が注目されている。

【0007】この非水電解液二次電池は、このような層状化合物の層間にリチウムがドーブ・脱ドーブされるのを負極反応に利用するものであり、充放電サイクルが進行しても、デンドライト状析出が認められず、良好な充放電サイクル特性を示す。

【0008】ところで、非水電解液二次電池の負極材料として使用し得る炭素材料は各種挙げられるが、初めに負極材料として実用化されたものはコークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、すなわち有機材料を比較的低温で熱処理することによって得られる結晶性の低い炭素材料である。これら難黒鉛化性炭素材料で構成された負極と炭酸プロピレン（PC）を主溶媒とする電解液を組み合わせた非水電解液二次電池が既に商品化されている。

【0009】さらに、最近では、結晶構造が発達した黒鉛類も負極材料として使用できるようになっている。黒鉛類の場合、主溶媒として用いられるPCを分解してしまうことから、このことが、負極材料とする上での障害となっていた。しかし、安定性の高い炭酸エチレン（EC）を主溶媒とすることでこのような問題も解消され、負極材料として使用できるようになっている。

【0010】黒鉛類は、鱗片状のものが比較的容易に入手でき、従来よりアルカリ電池用導電剤等として広く用いられている。この黒鉛類は、難黒鉛化性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。したがって、黒鉛類によって負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池のエネルギー密度が高められることになる。このことから、黒鉛類は負極材料として期待の大きな材料であると言える。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところで、リチウムイオン二次電池では充電によって次のような電位状態になる。

【0012】すなわち、正極材料としては、上述の如く $\text{LiCoO}_2$ に代表されるような $\text{Li}$ 含有複合酸化物が使用される。この $\text{Li}$ 含有複合酸化物は、充電時に $\text{Li}$ イオンが引き抜かれ、4.2V程度の高い電位になる。一方、負極材料となる炭素材料は、 $\text{Li}$ イオンがドーブされ、 $\text{Li}$ 金属の電位に近づく。

【0013】したがって、このような電池では、充電時に、正極は非常に酸化され易く、負極は非常に還元され易い状態にある。このため、充電状態で電池を保存していると、この間に電極に何らかの不可逆反応が生じ、回復しない容量劣化が引き起こされるといった問題がある。

【0014】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、充電状態で保存しているときに生じる不可逆的な容量劣化が抑えられる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

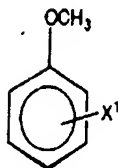
【0015】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を行った結果、特定濃度のモノメトキシベンゼン系化合物を電解液に添加することによって、充電状態で保存している時に起こる、不可逆反応による容量劣化が抑制できるとの知見を得るに至った。

【0016】本発明の非水電解液二次電池は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を有してなる非水電解液二次電池であって、上記非水電解液に、モノメトキシベンゼンまたは化4、化5、化6で表されるモノメトキシベンゼン系化合物の少なくともいずれかが0.005M～0.9Mなる濃度で添加されていることを特徴とするものである。

【0017】

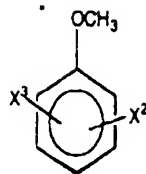
【化4】



（ただし、 $\text{X}^1$ はハロゲン元素を要す。）

【0018】

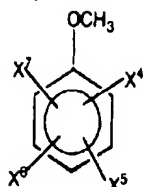
【化5】



(ただし、 $X^2$ ,  $X^3$ はハロゲン元素を表わす。)

【0019】

【化6】



(ただし、 $X^4$ ,  $X^5$ ,  $X^6$ ,  $X^7$ はハロゲン元素を表わす。)

【0020】非水電解液二次電池では、充電状態で正極が4V以上の高電位になり、負極がリチウム電位に近づく、両者とも不可逆的な反応を生じ易い状態になる。

【0021】このとき、非水電解液にモノメトキシベンゼンあるいは化3、化4で表されるハロゲン元素が導入されたモノメトキシベンゼン系化合物が添加されていると、正極、負極の不可逆反応が抑えられ、これによる電池の回復しない容量劣化が防止される。

【0022】

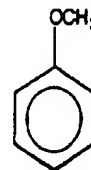
【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0023】本発明が適用される非水電解液二次電池は、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を有して構成される。

【0024】本発明では、このような非水電解液二次電池の非水電解液に、化7で表されるモノメトキシベンゼンあるいは化8、化9、化10で表されるハロゲン元素が導入されたモノメトキシベンゼン系化合物を添加する。

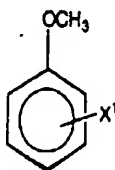
【0025】

【化7】



【0026】

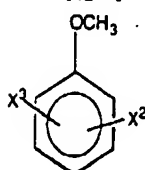
【化8】



(ただし、 $X^1$ はハロゲン元素を表わす。)

【0027】

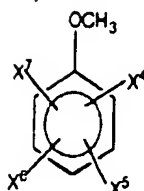
【化9】



(ただし、 $X^2$ ,  $X^3$ はハロゲン元素を表わす。)

【0028】

【化10】



(ただし、 $X^4$ ,  $X^5$ ,  $X^6$ ,  $X^7$ はハロゲン元素を表わす。)

【0029】このようなモノメトキシベンゼン系化合物を非水電解液に添加すると、充電状態での保存時に生じる、正極と負極の不可逆反応が抑えられ、回復しない容量劣化が防止される。

【0030】なお、この添加物において、ベンゼン環に導入されるメトキシ基は、1つであることが重要である。ベンゼン環に2つ以上のメトキシ基が導入された場合には、分子が大きくなり、イオン伝導性等の電解液としての特性が損なわれる。また、容量劣化の抑制効果も不足する。

【0031】このうち化8、化9、化10で表されるモノメトキシベンゼン系化合物において、ハロゲン元素Xは、Cl、Br、F等であり、この中ではFが最も好ましく、次いでBrが好ましい。なお、ハロゲン元素が導入される位置は特に制限されない。

【0032】また、モノメトキシベンゼン系化合物は、1種類を単独で用いても複数種を組み合わせて用いても差し支えない。

【0033】このモノメトキシベンゼン系化合物の適正な添加量は、化合物の種類によっても異なるが0.005～0.9M、より好ましくは0.005～0.5Mである。添加量が少な過ぎると容量劣化を抑える効果が十分に得られない。また、添加量が多過ぎる場合には、電解液の導電率が低くなり、特に低温特性が損なわれる。

【0034】本発明では、このように電解液にモノメトキシベンゼン系化合物を添加するが、電解液のこの他の成分はこの種の非水電解液二次電池で通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【0035】まず、非水溶媒としては、エチレンカーボネート等の比較的高誘電率の高いものを主溶媒に用い、さらに複数の低粘度溶媒を添加したものを使用するのが望ましい。

【0036】高誘電率溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)の他、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、スルホラン酸、ブチロラクトン酸、バレロラクトン類等が使用可能である。

【0037】低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の対称の鎖状炭酸エステル、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の非対称の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステル、さ

らにリン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル等が使用可能である。これらのうち1種類を用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いても差し支えない。

【0038】但し、負極に黒鉛材料を用いる場合には、他の高誘電率溶媒に比べて黒鉛による分解がされ難いことから、エチレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートの水素原子をハロゲンで置換した化合物を主溶媒として用いるのが望ましい。

【0039】なお、プロピレンカーボネートのように黒鉛材料と反応性があるものであっても、エチレンカーボネートやエチレンカーボネートのハロゲン化物を主溶媒とし、これの一部を置き換える第2の成分溶媒として添加するのであれば使用しても差し支えない。特に、ここでは電解液にモノメトキシベンゼン系化合物が添加されており、これが黒鉛材料と溶媒の反応を抑制するように作用することから、プロピレンカーボネートの添加量を比較的多く設定することが可能である。

【0040】第2の成分溶媒として用いられるものは、プロピレンカーボネートの他、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。このうち、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の炭酸エステル系溶媒を用いるのが好ましい。なお、これらの添加量は40容量%以下、さらには20容量%以下とするのが望ましい。

【0041】非水溶媒に溶解する電解質塩としては、この主の電池に用いられるものがいずれも使用可能である。具体的には $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等が挙げられる。これら電解質塩は1種類を単独で使用しても、複数種を組み合わせて使用しても構わない。なお、組み合わせて使用する場合、 $\text{LiPF}_6$ を主成分とするのが望ましい。

【0042】一方、電池の負極、正極としては次のようなものが使用できる。

【0043】まず、負極材料としては、リチウムイオンをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料や、結晶質あるいは非晶質の金属カルコゲン化合物が用いられる。

【0044】このうち、炭素材料としては、易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料、黒鉛材料が使用できる。

【0045】難黒鉛化性炭素材料としては、(002)面間隔が0.37nm以上、真密度が $1.70\text{g/cm}^3$ 未満、空気中での示差熱分析(DTA)において、700℃以上に発熱ピークを有さないといった物性パラメータを有する材料が好適である。

【0046】このような難黒鉛化性炭素材料は、有機材料を1000℃程度の温度で熱処理することによって得られる。

【0047】出発原料の代表としては、フルフリルアルコールやフルフラールのホモポリマー、コポリマーあるいは他の樹脂と共重合したフラン樹脂等が挙げられる。

【0048】さらに、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。

【0049】また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに、酸素を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)したのも、上記フラン樹脂と同様、炭素化の過程(400℃以上)で溶融せず、固相状態で最終的に難黒鉛化性炭素材料になる。

【0050】上記石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。このとき、石油ピッチのH/C原子比が重要で、難黒鉛化性炭素とするためにはこのH/C原子比を0.6~0.8とする必要がある。

【0051】これらの石油ピッチに、酸素架橋を形成するための具体的な手段は限定されないが、例えば硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、あるいは酸化性ガス(空気、酸素)による乾式法、さらに硫酸、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応などが用いられる。

【0052】この酸素含有率は、特に限定されないが、特開平3-252053号公報に記載されるように、好ましくは3%以上、さらに好ましくは5%以上である。この酸素含有率は、最終的に製造される炭素材料の結晶構造に影響を与え、酸素含有率をこの範囲としたときに、上述したような(002)面間隔を0.37nm以上、空気気流中での示差熱分析(DTA)において700℃以上に発熱ピークを有さないといった物性パラメータを有するものになり、負極容量が向上する。

【0053】なお、出発原料はこれらに限定されず、他のあらゆる有機材料、すなわち酸素架橋処理等によって固相炭素化過程を経て難黒鉛化炭素材料となるものであればいずれも使用可能である。

【0054】また、以上のような有機材料を出発原料とする難黒鉛化性炭素材料の他、特開平3-137010号公報に記載されるリン、酸素、炭素を主成分とする化合物も難黒鉛化性炭素材料と同様の物性パラメータを示し、負極の材料として好ましい。

【0055】難黒鉛化性炭素材料は、以上のような有機材料を焼成等によって炭素化することによって得られるが、この焼成は次のようなプロセスで行うのが望ましい。

【0056】すなわち、難黒鉛化性炭素材料を合成するには、有機材料を温度300~700℃で炭化した後、昇温速度毎分1~100℃、到達温度900~1300℃、到達温度での保持時間0~30時間程度の条件で焼成を行う。なお、場合によっては炭化操作は省略しても良い。そして、このようにして得られた焼結体は、この後、粉碎・分級して負極に供されるが、この粉碎は炭化、焼成、高温熱処理の前後で行っても昇温過程の間で行っても構わない。

【0057】次に、黒鉛材料としては、真密度が $2.1\text{g/cm}^3$ 以上であるのが好ましく、 $2.18\text{g/cm}^3$ 以上であるのがより好ましい。そのような真密度を得るには、X線回折法で測定される(002)面間隔が好ましくは0.340nm未満、さらに好ましくは0.335nm以上、0.337nm以下であり、(002)面のC軸結晶子厚みが14.0nm以上であることが必要である。

【0058】また、黒鉛材料では、以上のような真密度や結晶構造パラメータの他、嵩密度、平均形状パラメータ $x_{ave}$ 、比表面積、粒度分布、粒子破壊強度といった特性も重要になる。次に、これらの特性について説明する。

【0059】まず、嵩密度は、JIS K-1469に記載される方法に準じて測定される。この測定方法を以下に示す。

【0060】<嵩密度測定方法>予め質量を測定しておいた容量 $100\text{cm}^3$ のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末 $100\text{cm}^3$ を、さじを用いて徐々に投入する。そして、全体の質量を最小目盛り0.1gで測り、その質量からメスシリンダーの質量を差し引くことで試料粉末の質量Mを求める。

【0061】次に、試料粉末が投入されたメスシリンダーにコルク栓をし、その状態のメスシリンダーを、ゴム板に対して約5センチメートルの高さから50回落下させる。その結果、メスシリンダー中の試料粉末は圧縮されるので、その圧縮された試料粉末の容積Vを読み取る。そして、下記の式1により嵩比重( $\text{g/cm}^3$ )を



算出する。

【0062】 $D=M/V$ ・・・式1

D: 嵩比重 ( $g/cm^3$ )

M: メスシリンダー中の試料粉末の質量 (g)

V: 50回落下後のメスシリンダー中の試料粉末の容積 ( $cm^3$ )

黒鉛材料としては、この嵩密度が $0.4 g/cm^3$ 以上のものを用いるのが望ましい。黒鉛材料は形状が鱗片状であることから電極から剥がれ落ち易く、このことがサイクル寿命を短くする原因になる。但し、このように嵩密度が $0.4 g/cm^3$ 以上の黒鉛材料であれば、剥がれ落ちが抑えられ、サイクル寿命が向上する。なお、嵩密度のより好ましい範囲は、 $0.5 g/cm^3$ 以上、さらには $0.6 g/cm^3$ 以上である。

【0063】次に、平均形状パラメータ $x_{ave}$ は以下のようにして求められるものである。

【0064】<平均形状パラメータ $x_{ave}$ : SEM法>  
すなわち、黒鉛材料の代表的な粒子形状は、図1あるいは図2の模式図で示すように扁平な円柱状あるいは直方体状である。この黒鉛粒子の最も厚さの薄い部分の厚さをT、最も長さの長い長軸方向の長さをL、奥行きに相当する長軸と直交する方向の長さをWとしたときに、LとWそれぞれをTで除した値の積が上記形状パラメータ $x$ である。この形状パラメータ $x$ が小さいもの程、底面積に対する高さが高く扁平度が小さいことを意味する。

【0065】

$x = (L/T) \times (W/T)$ ・・・式2

x: 形状パラメータ

T: 粉末の最も厚さの薄い部分の厚さ

L: 粉末の長軸方向の長さ

W: 粉末の長軸と直交する方向の長さ

このような形状パラメータ $x$ を、実際の黒鉛粉末について測定するには、黒鉛粉末の形状をSEM (走査型電子顕微鏡) を用いて観察し、最も長さの長い部分の長さが平均粒径の $\pm 30\%$ であるような粉末を10個選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて式2により形状パラメータを計算し、その平均を算出する。この算出された平均値が平均形状パラメータ $x_{ave}$ である。

【0066】この平均形状パラメータ $x_{ave}$ は1.25以下であるのが望ましい。嵩密度が上述の範囲内であって、且つこのようにして求められる平均形状パラメータ $x_{ave}$ が1.25以下であるような扁平度の低い黒鉛粉末を用いると、電極の構造がさらに改善され、黒鉛粉末が剥がれ落ち難くなる。これにより、サイクル寿命がより一層向上することになる。なお、平均形状パラメータ $x_{ave}$ のより好ましい範囲は、2以上1.15以下、さらには2以上1.00以下である。

【0067】続いて、黒鉛粉末の比表面積であるが、これは窒素吸着BET法によって求められ、 $9 m^2/g$ 以

下であるのが望ましい。嵩密度、平均形状パラメータ $x_{ave}$ が上記条件を満たすとともに、この比表面積が $9 m^2/g$ 以下の黒鉛粉末を用いることによって、電池のサイクル寿命がさらに改善される。

【0068】なお、比表面積の規制が電池のサイクル寿命に効果を示すのは、この比表面積が、黒鉛粉末への微粒子の付着を反映するからである。

【0069】すなわち、黒鉛粉末にはサブミクロン程度の微粒子が付着している場合が多く、微粒子の付着が黒鉛材料の嵩密度を低くしているものと考えられる。したがって、黒鉛粉末への微粒子の付着はできるだけ少ない方が望ましい。

【0070】一方、黒鉛粉末の比表面積は、同じ粒度であれば、微粒子の付着が多い程大きくなり、逆に微粒子の付着が少ない程小さくなる。つまり、比表面積が $9 m^2/g$ 以下に抑えているということは、この微粒子の付着が非常に少ないことを意味しており、したがって高い嵩密度が得られ長サイクル寿命が得られる。なお、この比表面積は、より好ましくは $7 m^2/g$ 以下、さらに好ましくは $5 m^2/g$ 以下である。

【0071】黒鉛粉末の粒度は、粒度分布図 (横軸: 粒径、縦軸: 粒子個数) から求められる累積10%粒径、累積50%粒径、累積90%粒径によって最適化される。この累積10%粒径、累積50%粒径、累積90%粒径とは、粒度分布図において、それぞれ $0 \mu m$ から積分した面積が全面積の10%、50%、90%となったときの粒径のことである。

【0072】このうち、累積10%粒径は $3 \mu m$ 以上、累積50%粒径は $10 \mu m$ 以上、累積90%粒径は $70 \mu m$ 以下であるのが望ましい。これは以下の理由からである。

【0073】すなわち、電極充填性を考えた場合、黒鉛粉末の粒度分布は、横軸 (粒径) にある程度幅をもった分布であり、特に正規分布となっていると高い充填効率を得られ、望ましい。

【0074】但し、過充電等の異常事態になった場合、電池に発熱が生じる可能性があり、このような場合に、小粒径の黒鉛粉末の分布嵩が大きいと、発熱温度が高くなる傾向がある。

【0075】一方、電池の充電時には、黒鉛層間へリチウムイオンが挿入されるため結晶子が約10%膨張する。そして、この膨張によって正極やセパレータが圧迫され、初充電時に内部ショート等の初期不良が起こり易い状態になる。このような膨張による不良は、大粒径の黒鉛粉末の分布嵩が大きい程顕著になる。

【0076】つまり、黒鉛粉末は、小粒径のものが多すぎても、大粒径のものが多すぎても不具合があり、粒径の大きい粒子から小さい粒子までバランス良く配合されているのが望ましい。

【0077】上述の累積10%粒径、累積50%粒径、

累積90%粒径の範囲はこれらの点に着目して設定されたものであり、これを満たす黒鉛材料は粒径の大きい粒子から小さい粒子までバランス良く配合されている。したがって、過充電時等において電池の発熱が抑えられるとともに初期不良が低減し、高い信頼性が得られる。なお、これら累積粒径のうち、特に累積90%粒径は、初期不良を防止する点から60 $\mu$ m以下であるのが望ましい。

【0078】なお、粒子の粒径及び粒子個数は、例えばマイクロトラック粒度分析計を用い、レーザー光の散乱によって測定することができる。

【0079】次に、黒鉛粉末の破壊強度は次のようにして測定される、

<平均粒子破壊強度の測定方法>破壊強度の測定は、島津微小圧縮試験機（島津製作所社製 商品名MCTM-500）を用いて行う。

【0080】まず、付属の光学顕微鏡によって黒鉛粉末を観察し、最も長さの長い部分の長さが平均粒径の $\pm 10\%$ であるような粉末を10個選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて、荷重を掛けて破壊強度を測定し、その平均値を算出する。この算出された平均値が黒鉛粉末の平均粒子破壊強度である。

【0081】実用電池として十分な重負荷特性を得るには、黒鉛粉末の平均粒子破壊強度が6.0kgf/mm<sup>2</sup>以上であるのが望ましい。なお、この破壊強度と負荷特性には次のような関係がある。

【0082】まず、負荷特性には放電時のイオンの動き易さが影響する。

【0083】ここで、電極材料に空孔が多く存在する場合には、電極中に電解液が含浸され易いため、イオンが移動し易く、良好な負荷特性が得られる。電極材料に空孔が少ないと、イオンが移動し難いため、負荷特性の点で劣ってしまう。

【0084】一方、結晶性の高い黒鉛材料は、a軸結晶方向に黒鉛六角網面が発達しており、その積み重なりによってC軸の結晶子が成り立っている。この炭素六角網面同士の結合はファンデルワールス力という弱い結合であり、応力に対して変形しやすい。このため、黒鉛材料は、通常、圧縮成型によって電極に充填する際に潰れ易く、空孔を確保しておくのが難しい。

【0085】上述したような破壊強度は、このような空孔の潰れ難さの指標となるものである。黒鉛材料であっても、破壊強度が6.0kg/mm<sup>2</sup>以上のものを選択して用いれば、空孔が確保され、良好な負荷特性が得られるようになる。

【0086】黒鉛材料としては以上のような物性を有するものが選択して用いられるが、この黒鉛材料は、天然黒鉛であっても、有機材料を炭素化し、さらに高温処理することで得られる人造黒鉛であっても良い。

【0087】人造黒鉛を生成するに際して、出発原料と

なる有機材料としては石炭やピッチが代表的である。

【0088】ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重合、抽出、化学重合等の操作によって得られるものや、その他木材還流時に生成するピッチ等もある。

【0089】さらにピッチとなる出発原料としてはポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0090】これら石炭、ピッチは、炭素化の途中、最高400℃程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化し積層配向した状態となり、その後500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0091】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も原料として使用可能である。

【0092】以上の有機材料を出発原料として人造黒鉛を生成するには、例えば、上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、温度300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100℃、到達温度900～1500℃、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で仮焼し、さらに温度2000℃以上、好ましくは2500℃以上で熱処理する。勿論、場合によっては炭化や仮焼操作は省略しても良い。

【0093】生成された黒鉛材料は分級あるいは粉碎・分級して負極材料に供されるが、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは、黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行っても良い。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。

【0094】但し、高密度や破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型体としたかたちで熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎、分級するのが望ましい。

【0095】すなわち、黒鉛化成型体を作製するには、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチを混合して成型する。そして、この成型体を1000℃以下の低温で熱処理した後、溶融させたバインダーピッチを含浸させるといったピッチ含浸／焼成工程を数回繰り返した後、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭素

化し、黒鉛化される。そして、得られた黒鉛化成型体を粉砕して黒鉛粉末とする。

【0096】このようにして得られた黒鉛化成型体の粉砕粉は、嵩密度や破壊強度が高く、性能に優れた電極が得られる。

【0097】また、フィラー（コークス）とバインダーピッチを原料にしているため、多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生するため、その通り路にミクロな空孔が形成される。空孔が形成されていると、負極の反応、すなわちリチウムのドーパ・脱ドーパ反応が進行し易くなる。また、空孔が空いていると、工業的に処理効率が高いという利点もある。

【0098】なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いても良い。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【0099】負極材料としては、炭素材料の他、リチウムイオンのドーパ・脱ドーパ可能な金属酸化物も使用可能である。金属酸化物としては、遷移金属を含有する酸化物が好適であり、具体的には酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ、酸化珪素等を主体とする結晶化合物あるいは非結晶化合物が挙げられる。なお、このうち充放電電位が比較的金属Liに近いものを用いるのは望ましい。

【0100】次に、正極の材料について説明する。

【0101】正極材料は、十分量のLiを含んでいることが好ましく、例えば一般式 $LiMO_2$ （但し、MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiの少なくとも1種を表す）で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物やLiを含んだ層間化合物等が好適である。

【0102】特に、高容量を達成するためには、正極は、定常状態（例えば5回程度充放電を繰り返した後）で、炭素材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiをふくむことが必要であり、300mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことがより好ましい。

【0103】なお、Liは必ずしも正極からすべて供給される必要はなく、要は電池系内に炭素質材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiが存在すれば良い。なお、この電池系内のLi量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

【0104】

【実施例】以下、本発明の実施例について実験結果に基づいて説明する。

#### 【0105】作製した電池の構造

後述の各実施例において作製した電池の構造を図3に示す。

【0106】この非水電解液二次電池は、図3に示すように、負極集電体10に負極活物質を塗布してなる負極

1と、正極集電体11に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0107】前記電池缶5には電池蓋7が封口ガスケット6を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。

【0108】そして、本実施例の電池では、前記正極リード13は電池遮断用薄板8に溶接されて取り付けられ、この電流遮断用薄板8と熱感抵抗素子（PTC素子）9を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。

【0109】このような構成を有する電池において、電池内部の圧力が上昇すると、前記電流遮断用薄板8が押し上げられて変形する。すると、正極リード13が電流遮断用薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

#### 【0110】実施例1

まず、負極活物質を次のようにして合成した。

【0111】フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダーとなるコールタール系ピッチを30重量部加え、温度約100℃で混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。

【0112】次いで、この前駆体を1000℃以下の温度で熱処理して炭素材料成型体を作製した。そして、この炭素材料成型体に、200℃以下の温度で溶融させたバインダーピッチを含浸し、1000℃以下の温度で熱処理するというピッチ含浸／焼成工程を繰り返した。

【0113】その後、この炭素成型体を、不活性雰囲気下、温度2700℃で熱処理することによって黒鉛化成型体とし、粉砕、分級することによって黒鉛試料粉末を作製した。

【0114】このとき得られた黒鉛材料の物性値を以下に示す。

【0115】

（002）面の面間隔：0.337nm

（002）面のC軸結晶子厚み：50.0nm

真密度：2.23g/cm<sup>3</sup>

嵩密度：0.83g/cm<sup>3</sup>

平均形状パラメータ $X_{ave}$ ：10

比表面積：4.4m<sup>2</sup>/g

粒度：

平均粒径：31.2μm

累積10%粒径：12.3μm

累積50%粒径：29.5μm

累積90%粒径：53.7μm

粒子の破壊強度の平均値：7.1kgf/mm<sup>2</sup>

なお、(002)面の面間隔及び(002)面のC軸結晶子厚みはX線回折測定、真密度はピクノメータ法、比表面積はBET法、粒度はレーザ回折法による粒度分布からそれぞれ測定した。

【0116】そして、以上のようにして得た黒鉛試料粉末を負極活物質として負極1を作製した。

【0117】まず、黒鉛試料粉末を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合して負極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させることで負極合剤スラリー(ペースト状)とした。

【0118】次いで、負極集電体10として厚さ10 $\mu$ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体10の両面に上記負極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型することによって帯状負極1を作製した。

【0119】一方、正極活物質は次のようにして生成した。

【0120】炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、この混合物を、空气中、温度900℃で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録された $\text{LiCoO}_2$ のピークと良く一致していた。

【0121】この $\text{LiCoO}_2$ を粉砕し、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が15 $\mu$ mの $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得た。

【0122】そして、この $\text{LiCoO}_2$ 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合し、この混合物のうち91重量部を、導電剤として薄片状黒鉛6重量部と結

着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部と混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させることで正極合剤スラリー(ペースト状)とした。

【0123】次いで、正極集電体11として厚さ20 $\mu$ mの帯状のアルミニウム箔を用意し、この正極集電体11の両面に上記正極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型することで帯状正極2を作製した。

【0124】以上のようにして作製された帯状負極1、帯状正極2を、図3に示すように厚さ25 $\mu$ mの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを介して、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回し、外径18mmの渦巻型電極体を作製した。

【0125】このようにして作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶5に収納した。

【0126】そして、渦巻式電極の上下両面に絶縁板4を配設し、アルミニウム製正極リード13を正極集電体11から導出して電流遮断用薄板8に、ニッケル製負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0127】一方、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容量混合溶媒に、モノメトキシベンゼン系化合物を0.05Mなる濃度で添加し、さらに $\text{LiPF}_6$ を1mol/lなる濃度で溶解して、電解液を調製した。そして、この電解液を電池缶5の中に注入した。なお、ここで用いたモノメトキシベンゼン系化合物は化11で表されるものである。

【0128】

【化11】



【0129】次いで、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることで、電流遮断機構を有する安全弁装置8、PTC素子9並びに電池蓋7を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0130】実施例2～実施例9

電解液に添加するモノメトキシベンゼン系化合物として、化12～化19で表されるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0131】

【化12】



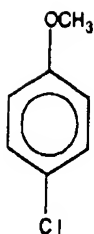
【0132】

【化13】



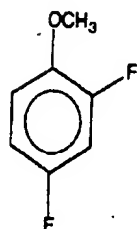
【0133】

【化14】



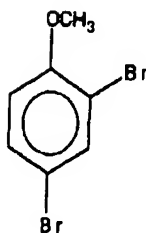
【0134】

【化15】



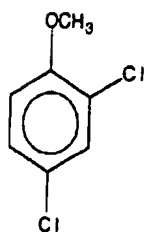
【0135】

【化16】



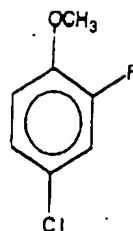
【0136】

【化17】



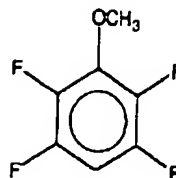
【0137】

【化18】



【0138】

【化19】



【0139】比較例1

電解液にモノメトキシベンゼン系化合物を添加しないこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0140】以上のようにして作製した電池について充放電を行い、充放電効率及び保存前後での容量維持率を測定した。

【0141】なお、充放電は、定電流0.5A、最大電圧4.2Vで4時間充電した後、定電流0.5Aで終止電圧2.75Vまで放電するといった条件で行った。

【0142】容量維持率の測定に際して、電池の保存は温度23℃で1カ月間行った。

【0143】充放電効率及び容量維持率は次式によって求めた。

【0144】

$$\text{充放電効率}(\%) = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100$$

$$\text{容量維持率}(\%) = (\text{保存後容量} / \text{保存前容量}) \times 100$$

測定された放電容量、充放電効率、容量維持率を表1に示す。

【0145】

【表1】

	添加化合物	添加量 (M)	23°C1ヵ月保存前		23°C1ヵ月保存後 容量維持率 (%)
			容量 (mAh)	充放電効率 (%)	
実施例1	化11	0.05	1527	89	92
実施例2	化12	0.05	1532	90	94
実施例3	化13	0.05	1530	88	92
実施例4	化14	0.05	1533	90	93
実施例5	化15	0.05	1526	89	92
実施例6	化16	0.05	1528	88	92
実施例7	化17	0.05	1531	90	93
実施例8	化18	0.05	1527	89	92
実施例9	化19	0.05	1534	91	94
比較例1	無し	0	1510	86	88

【0146】表1に示すように、モノメトキシベンゼン系化合物を電解液に添加した実施例1～実施例9の電池は、いずれもモノメトキシベンゼン系化合物を電解液に添加していない比較例1の電池に比べて、容量、充放電効率、容量維持率が大きな値になっている。

【0147】このことから、モノメトキシベンゼン系化合物を電解液に添加すると、電池の性能が改善されることがわかった。これは、電解液に添加したモノメトキシベンゼン系化合物が、充電状態で生じる電極の不可逆反応を防止するように作用するからと考えられる。

#### 【0148】モノメトキシベンゼン系化合物の添加量の検討

電解液にモノメトキシベンゼン系化合物として化11、化12あるいは化15で表されるものを使用し、その添加量を表2に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した（実験例1～実験例17）。

【0149】そして、作製した電池について、上述と同様にして容量、充放電効率及び容量維持率を測定した。

その結果をモノメトキシベンゼン系化合物の種類、添加量と併せて表2に示す。また、これら化合物の添加量と容量の関係を図4に、添加量と充放電効率の関係を図5に、添加量と容量維持率の関係を図6に示す。

【0150】なお、比較として、モノメトキシベンゼンの代わりに1,2-ジメトキシ-4-フロロベンゼンまたは1,4-ジメトキシ-2-フロロベンゼンを用いて非水電解液二次電池を作製した（比較実験例1～比較実験例8）。そして、容量、充放電効率及び容量維持率を測定した。その結果を、化合物の添加量と併せて表2に示す。また、化合物の添加量と容量の関係を図4に、化合物の添加量と充放電効率の関係を図5に、化合物の添加量と容量維持率の関係を図6に示す。

【0151】

【表2】

	添加化合物	添加量 (M)	23℃1ヵ月保存前		23℃1ヵ月
			容量 (mAh)	充放電 効率(%)	保存後容量 維持率(%)
実験例1	化11	0.005	1525	88	91
実験例2	化11	0.05	1527	89	92
実験例3	化11	0.10	1531	89	92
実験例4	化11	0.20	1530	88	91
実験例5	化11	0.30	1526	87	91
実験例6	化11	0.50	1520	86	90
実験例7	化12	0.02	1525	89	92
実験例8	化12	0.05	1532	90	94
実験例9	化12	0.10	1534	90	93
実験例10	化12	0.30	1537	88	93
実験例11	化12	0.50	1531	87	91
実験例12	化12	0.80	1523	86	90
実験例13	化15	0.05	1526	89	92
実験例14	化15	0.10	1535	91	95
実験例15	化15	0.30	1541	91	93
実験例16	化15	0.60	1526	89	92
実験例17	化15	1.00	1520	87	92
比較実験例1	1,2-ジメチル-4-フルオロベンゼン	0.1	1515	87	89
比較実験例2	1,2-ジメチル-4-フルオロベンゼン	0.3	1513	86	89
比較実験例3	1,2-ジメチル-4-フルオロベンゼン	0.5	1510	84	88
比較実験例4	1,2-ジメチル-4-フルオロベンゼン	0.8	1506	83	88
比較実験例5	1,4-ジメチル-2-フルオロベンゼン	0.1	1513	86	89
比較実験例6	1,4-ジメチル-2-フルオロベンゼン	0.3	1512	85	88
比較実験例7	1,4-ジメチル-2-フルオロベンゼン	0.5	1511	85	87
比較実験例8	1,4-ジメチル-2-フルオロベンゼン	0.8	1505	84	87

【0152】図4～図6において、モノメトキシベンゼン系化合物を電解液に添加した場合を見ると、いずれもこの添加量に依存して特性値が変化しているのがわかる。すなわち、これらの特性値は、添加量がある値までは添加量の増加に伴って大きくなり、それ以降は添加量の増加に伴って小さくなる。

【0153】そして、モノメトキシベンゼン系化合物の添加量が0.005～0.9M、さらには0.005～0.5Mの範囲にあれば、モノメトキシベンゼン系化合物を添加していない場合に比べて優位な特性が得られる。このことから、モノメトキシベンゼン系化合物の添加量は、0.005～0.9M、より好ましくは0.005～0.5Mの範囲にするのが良いことがわかった。

【0154】なお、ここでは、比較として、1,2-ジメトキシ-4-フルオロベンゼンまたは1,4-ジメトキシ-2-フルオロベンゼンを電解液に添加した場合についても特性を評価している。この場合には、これら化合物の微量添加によって僅かに特性が向上するものの、さらに添加量を増加させていくと特性はむしろ劣化していく。このことから、1,2-ジメトキシ-4-フルオロベンゼンまたは1,4-ジメトキシ-2-フルオロベンゼン

は電解液に添加する添加物として不適当であることがわかった。

【0155】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池では、電解液にモノメトキシベンゼンあるいはハロゲン元素が導入されたモノメトキシベンゼン系化合物が添加されているので、充電状態で生じる電極の不可逆反応が抑えられ、回復しない容量劣化を防止することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】黒鉛の粒子形状の一例を示す模式図である。

【図2】黒鉛の粒子形状の他の例を示す模式図である。

【図3】本発明を適用した非水電解液二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図4】モノメトキシベンゼン系化合物の添加量と容量の関係を示す特性図である。

【図5】モノメトキシベンゼン系化合物の添加量と充放電効率の関係を示す特性図である。

【図6】モノメトキシベンゼン系化合物の添加量と容量維持率の関係を示す特性図である。

【符号の説明】

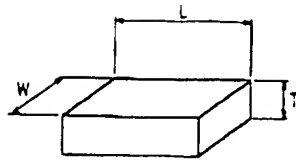
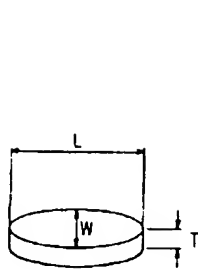
1 負極、2 正極

【図1】

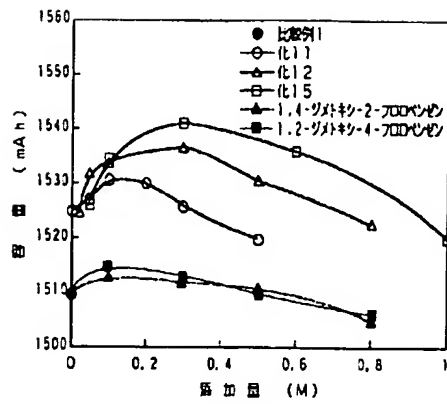
【図2】

【図3】

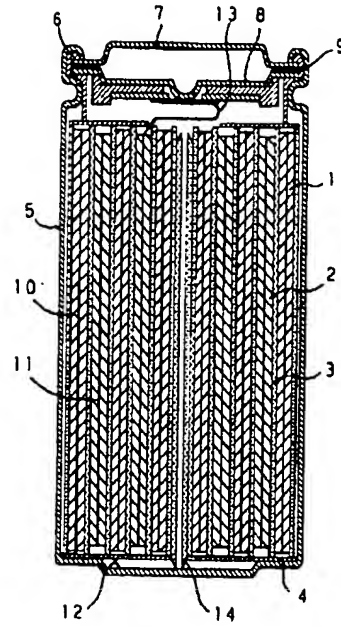
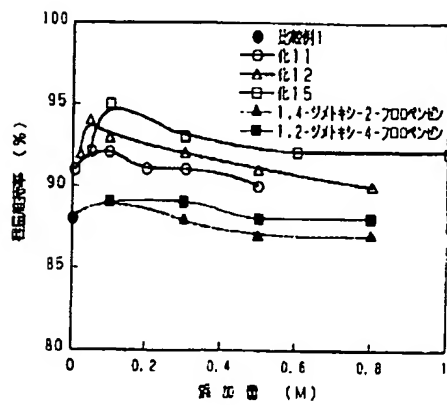
【図1】



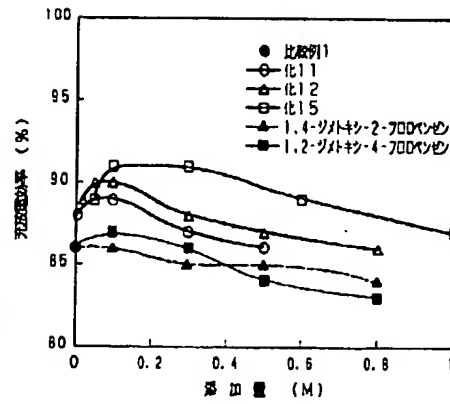
【図4】



【図6】



【図5】





フロントページの続き

(72)発明者 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地  
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック  
内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**